

PAT-NO: JP363069220A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63069220 A

TITLE: MANUFACTURE OF GROUP IV  
SEMICONDUCTOR THIN FILM

PUBN-DATE: March 29, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISHIKO, MASAYASU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NEC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61214458

APPL-DATE: September 10, 1986

INT-CL (IPC): H01L021/205

US-CL-CURRENT: 117/56, 438/FOR.268

ABSTRACT:

PURPOSE: To grow a group IV thin film of monoatomic layer order over a wide area, by repeating alternately a process to supply group IV halide or group IV halide radical and a process to supply hydrogen radical.

CONSTITUTION: After the pressure in a reaction chamber 1 is decreased, the temperature of a substrate 4 is kept at 500°C. Trichlorosilane as a group IV source is made to flow toward a 100SCCM exhaust pipe. At the same time, hydrogen plasma is generated by hydrogen radical generator 6. Pressure valves

10 and 11 are so adjusted that vacuum indicators 7 and 6 show 1 Torr. Firstly, the reaction chamber side of a cross valve 2 is opened for 3 seconds to flow the trichlorosilane. Next, the cross valve 2 is shut for 2 seconds, and purge gas is made to flow to replace the inside of the reaction chamber. A cross valve 3 is opened to flow hydrogen radical for 3 seconds. The cross valve 3 is shut for 2 seconds, and purge gas is made to flow. These processes are designated as a cycle, specified frequencies of which are repeated. Thereby, a group IV thin film of monoatomic layer order is grown over a wide area.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-69220

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月29日

H 01 L 21/205

7739-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 IV族半導体薄膜の製造方法

⑮ 特 願 昭61-214458

⑯ 出 願 昭61(1986)9月10日

⑰ 発 明 者 石 子 雅 康 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明細書

発明の名称

IV族半導体薄膜の製造方法

特許請求の範囲

少くとも1以上のIV族元素を含むハロゲン化合物又はそのラジカルを供給して基板表面に吸着させる第1の工程と、前記IV族元素を含むハロゲン化合物又はそのラジカルが吸着された基板表面に水素ラジカルを供給する第2の工程とを交互におこなうことを特徴とするIV族半導体薄膜の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はIV族半導体薄膜の製造方法に関する。

(従来の技術)

シリコンを始めとするIV族半導体は半導体工業の中心材料であり、その薄膜も応用範囲を広げている。例えば太陽電池や薄膜トランジスタあるい

はSOI等や半導体デバイスのエピタキシャル層や最近注目される超格子デバイス等である。従来、このようなIV族半導体薄膜は減圧あるいは常圧のCVD(化学的気相成長法)やMBE、プラズマ等を利用したCVD等数多くの方法で製造されている。これらの方法で良質な単結晶、多結晶あるいは非晶質の薄膜が製造されている。

(発明が解決しようとする問題点)

従来技術ではガス流量やガス圧力、基板温度等を精密に制御しなければ再現性ある結果が得られなかった。また成膜時間も精密に制御しなければならない。更に膜厚分布を均一にするためにガスの流れ方を検討したり、基板を回転したり、温度分布を精密に制御する等、多くの工夫が必要であった。しかし、基板が大型化するに伴い、広い面積にわたり膜厚が均一で、かつ再現性良く製造することがますます困難となってきた。また、原子層オーダーで成長膜厚を精密に制御可能であれば半導体デバイスの特性向上が図れる。更に近年注目されている超格子構造を有している新デバイ

ス開発も、原子層オーダーの膜厚制御が重要である。しかし、前述したように、数多くの製造パラメータ及び製造装置に依存して、成長速度が異なるため、再現性良く原子層オーダーの膜厚制御は困難であった。

本発明の目的は、広い面積にわたり原子層オーダーで膜厚が均一なIV族半導体薄膜の製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のIV族半導体薄膜の製造方法は、少くとも1以上のIV族元素を含むハロゲン化物又はそのラジカルを供給して基板表面に吸着させる第1の工程と、前記IV族元素を含むハロゲン化物又はそのラジカルが吸着された基板表面に水素ラジカルを供給する第2の工程とを交互におこなうという構成を有している。

〔作用〕

第1の工程は基板表面原子とIV族元素を含む分子あるいはそのラジカルが化学吸着する工程である。このとき、吸着分子のハロゲン元素が完全に

脱離せず、かつ2分子層以上の吸着層が形成されにくいように、例えば基板温度等の条件を選ぶ。このような条件下では、基板表面に入射した分子あるいはそのラジカルが、単分子層を形成した時点で自動的に化学吸着反応が終了する。更に吸着現象を利用しているため、ガスの流れ方等、製造装置の構造に依存せず広い面積にわたって単分子吸着層を形成することが可能である。このとき、基板を回転させる等、従来膜厚分布の均一性向上のため用いられている工夫は必要ない。次に第2の工程は単分子層吸着した分子に残留しているハロゲン元素を水素ラジカルを用い剝奪する工程である。これにより、単分子吸着層をIV族単原子層に還元している。この工程は、表面吸着層が完全にIV族原子層に還元された時点で終了し、これ以上何ら不都合な反応は生じない。尚、水素ラジカルの寿命が長いこと、広い面積にわたって完全に前記還元反応を生じせしめることは容易である。

以上述べたように本発明によるIV族半導体薄膜の製造方法では、前記第1の工程および前記第2

の工程を交互にくり返す毎に、単原子層オーダーでIV族薄膜を広い面積にわたって均一に成長させることが可能である。したがって、成長膜厚は前記第1および第2の工程のくり返し回数によって精密に制御可能である。更に前記第1および第2の工程の手順を1サイクルとすると、1サイクルで成長する膜厚は供給ガス圧力、流量およびガスの流れ方等のパラメータに依存しない。このために、製造装置形状にほとんど依存しないで、かつ多数枚の基板を一度に成膜できるという利点をもっている。1サイクルで1原子層程度の成長であるため、成膜時間は長くなるが、前述したように大面積基板を多数枚同時に処理可能であるため、トータルなスループットは低くない。

また、本発明を用いれば成膜温度を従来技術より低くできる点があげられる。この理由に関してはいまだ明確ではないが、次のように考えられる。まず表面の化学吸着現象を利用しているため、吸着分子を完全に分解させる必要がない点である。次に表面にのみ吸着した分子を水素ラジカ

ルで還元させる表面反応であるため高い基板温度を必要としないと考えられる。

従来より低温で成長が可能となったために、下地層からの不純物拡散等の好ましくない影響を少なくできるとともに石英等非晶質基板上にも粒径の大きな多結晶成膜が可能となった。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

〔実施例1〕

本実施例に使用した半導体薄膜製造装置のブロック図を第1図に示す。本実施例ではシリコンの塩化物をIV族ソース（図示せず）に利用している。水素ラジカルは100%純水素を高周波あるいはマイクロ波によりプラズマを発生させ生成させている。反応室1は石英であり $10^{-5}$ Torrまで排気可能である。ガス導入にあたり、三方弁2、3をコントローラで制御してシリコンの塩化物又は水素ラジカルを交互に反応室1に導びく。加熱

は電気炉5によりおこなっている。真空ポンプでそれぞれ反応室1、排気ガスを排気している。ここでは、この装置を用いガラス基板上に成膜した多結晶シリコン薄膜について述べる。まず反応室1を $10^{-4}$ Torr台まで減圧した後、基板温度を500℃とする。IV族ソースとして用いたトリクロロシランを100SCCM排気管の方に流し、安定させるため20分程度そのままの状態にする。同時に水素ラジカル生成器6において水素プラズマを発生させる。このとき水素流量は100SCCMである。真空計7、8の値が1Torrとなるように圧力調整バルブ10、11を調整する。まず3秒間三方弁2を反応室側開としてトリクロロシランを流す。次に2秒間三方弁2を閉として、バージガス(ArあるいはN<sub>2</sub>)を流し反応室内を置換する。次に三方弁3を3秒間開き水素ラジカルを流す。次に2秒間三方弁3を閉として、バージガスを流す。これらの手順を1サイクルとして、所定のサイクル数だけくり返す。1サイクルで約1.5 Å強

50℃とした。手順は実施例1と同様に3秒間トリクロロシランのラジカル供給、2秒間の置換後3秒間水素ラジカルの供給をおこなう。続いて2秒間の置換後トリクロロシランのラジカル供給と、一連の手順を1サイクルとして所定の回数だけくり返す。

成膜された膜はシリコンのエピタキシャル層であった。本実施例によるIV族半導体薄膜の製造方法は、成膜時間が従来の方法より長くなるものの、原子層オーダーでの膜厚制御および大面積基板を多数枚一度に成膜できるため総合スループットでは従来方法と大差ない。更に低温で原子層オーダーの膜厚コントロールが可能となったため、従来方法よりデバイス特性の向上はもとより、新しいデバイス製造の可能性も生まれた。なお、実施例1と同様に各種IV族ハロゲン化物や、適当な不純物添加等をおこなっても同様な効果を得ることができる。

〔発明の効果〕

IV族のハロゲン化物あるいはIV族ハロゲン化物

の成長が認められた。電子線回折により良好な多結晶シリコンであることがわかった。3000サイクルで4700 Å強の膜厚を得ることができ、膜厚分布は±1%以内と非常に均一であった。

本実施例ではトリクロロシランを用いたがジクロロシランや四塩化シリコンあるいは他のハロゲン化物を用いてもよい。また同様にゲルマニウムの塩化物あるいは他のハロゲン化物を用いてもよい。なお、電気的特性等、応用目的に応じて適当な不純物を適当なサイクル数毎に、あるいは原料ガス中に添加することが可能である。

(実施例2)

本実施例に使用した半導体薄膜製造装置のブロック図を第2図に示す。この装置は実施例1で使用した装置と基本的には同じであるが、IV族ハロゲン化物のラジカル生成器27が新たに追加されている。IV族ハロゲン化物のラジカルは高周波あるいはマイクロ波放電を利用して生成される。IV族ハロゲン化物としてトリクロロシランを用いた。基板は単結晶シリコンを用い、基板温度を5

のラジカルを供給する第1の工程と水素ラジカルを供給する第2の工程を交互にくり返すことによりIV族半導体薄膜を製造する本発明の方法は、原子層オーダーで成長膜厚を制御できると同時に比較的低温で広い面積にわたって均一に成膜することを可能とした。この結果、ガラス基板上に良好な多結晶薄膜を形成したり、結晶基板上にエピタキシャル成長させることが可能となる効果がある。更に原子層オーダーで膜厚制御できることを利用して、超格子構造のデバイス製造も可能になる効果もある。

図面の簡単な説明

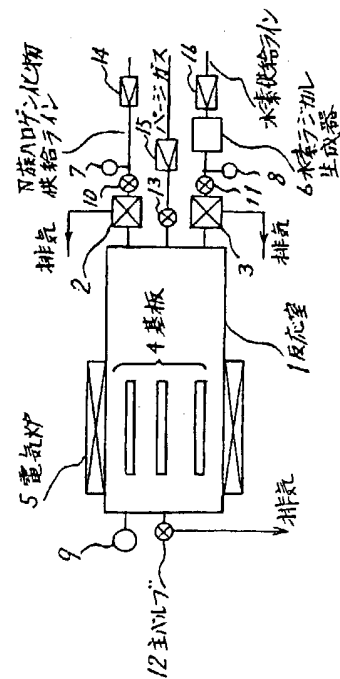
第1図は本発明の実施例1に使用した半導体薄膜製造装置のブロック図、

第2図は本発明の実施例2に使用した半導体薄膜製造装置のブロック図である。

1…反応室、2、3…三方弁、4…基板、5…電気炉、6…水素ラジカル生成器、7、8、9…真空計、10、11…圧力調整バルブ、12…主

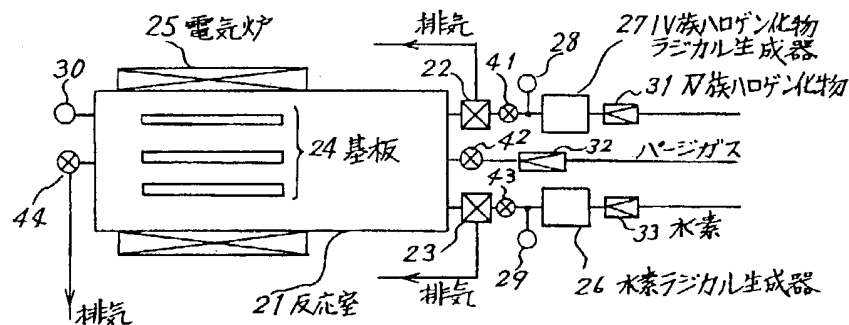
バルブ、13…圧力調整バルブ、14, 15, 16…流量計、21…反応室、22, 23…三方弁、24…基板、25…電気炉、26…水素ラジカル生成器、27…Ⅳ族ハロゲン化物のラジカル生成器、28, 29, 30…真空計、31, 32, 33…流量計、41, 42, 43…圧力調整バルブ、44…主バルブ。

代理人 井理士 内 原



2, 3 ……三方弁  
7, 8, 9 ……真空計  
10, 11, 13 ……圧力調整バルブ  
14, 15, 16 ……流量計

第 1 図



22, 23 ……三方弁  
28, 29, 30 ……真空計  
41, 42, 43 ……圧力調整バルブ  
44 ……主バルブ

第 2 図